Zur Kenntnis der Darstellung von Schwefel aus Calciumsulfat mit dem sauren Schmelzverfahren.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der Philosophischen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Von

Fritz Weeren

aus Neukölln.

Tag der Promotion: 12. April 1920.

Gedruckt in der Buchdruckerei von Thomas & Hubert, Weida i. Thür.

211

Referenten:

Professor Dr. Gabriel

Professor Dr. Beckmann.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 5

I. Laboratoriumsversuche 10

A. Trocknen des Calciumsulfates 10

B. Untersuchungen über die Zersetzung des Calciumsulfates in der Wärme 11

C. Untersuchungen über die Umsetzung von Calciumsulfat und Siliziumdioxyd in der Wärme 18

D. Untersuchungen über die Umsetzung von Calciumsulfat mit Aluminiumoxyd und zerstoßenen Ziegeln in der Wärme . . 20

E. Untersuchungen über die Umsetzung von Calciumsulfat und Kupolofenschlacke in der Wärme 21

F. Schlußfolgerungen aus den Laboratoriumsversuchen 22

G. Kondensationsversuche an Schwefelnebeln 22

H. Anwendung des Stockschen Verfahrens zur quantitativen Untersuchung der beim Großversuch zu erwartenden Gase . . . 23

II Großversuch mit dem Gebläseschachtofen 25

J. Beschreibung der Anlage 25

K. Beschreibung des Versuches 27

L. Gasanalysen 31

M. Ausbeuteberechnung 33

N. Schlackenanalyse 34

O. Ergebnisse 36

Zusammenfassung 39

Literaturverzeichnis 41

Einleitung.

Die geographische Lage Deutschlands brachte es unter anderen Rohstoff-Schwierigkeiten mit sich, daß zu verschiedenen Zeiten des Krieges in wechselnder Stärke, beginnend im Jahre 1915, sich ein größerer Mangel an Schwefel und Rohprodukten für die Erzeugung von Schwefelsäure geltend machte. An Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Schwefel rein aus inländischem Material gab es verschiedene Möglichkeiten. Schon während der Vorkriegszeit hatten die Meggener Kiese in der Schwefelsäurefabrikation eine gewisse Rolle gespielt. Die übrigen Rohstoffe, die wir in Deutschland in ziemlich großen Mengen besitzen, hatten infolge des geringen Preises des aus Sizilien und Nordamerika importierten Schwefels vor dem Kriege technisch keine Bedeutung. Als inländische Rohmaterialien kamen neben den Abfallprodukten der Gasanstalten nur die Anhydrit- oder Gipslager in Frage. Das bedeutendste Vorkommen von diesem Material befindet sich auf meilenlangen Strecken am Fuße des Südharzes; außerdem werden große Mengen Anhydrit im Abraum der Staßfurter Kalibergwerke gefunden. Auch anderorts in Deutschland, in der Pfalz usw. befinden sich Anhydritvorkommen.

Es entstanden während des Krieges eine ganze Reihe von Verfahren, die einmal den Schwefel aus den Gasen der Gasanstalten und Kokereien zu gewinnen trachteten; wichtiger ist die Fabrikation von Schwefel aus Anhydrit oder Gips geworden. Einzelheiten sind infolge der Geheimhaltung der Kriegsverhältnisse halber auch heute noch nicht bekannt geworden. U. a. hat der Direktor des K.W.J. für Kohleforschung

in Mühlheim, Geh. Regierungsrat Professor Dr. Franz Fischer, Wege gewiesen, die über die Reduktion des $CaSO_4$ zu CaS und spätere Umsetzung mit Magnesiumchlorid nach Art des alten Chance-Clauß-Verfahrens[1] führen.

Nach Abschluß vorliegender Arbeit erschien in der Chem. Ztg.[18] ein zusammenfassendes Referat auf dem Umwege über das feindliche Ausland. Es wird dort berichtet, daß auch im Drehrohrofen die Umsetzung von Calciumsulfat auf Schwefel und Zement vorgenommen worden ist[2]. Die Reaktion auf nassem Wege zwischen Calciumsulfat, Ammoniak und Kohlensäure zu Ammoniumsulfat, die von der Badischen Anilin- und Sodafabrik mit großem Erfolg benutzt wird, braucht hier, da nicht zum Thema gehörig, nicht erläutert zu werden.

Verfasser hatte Gelegenheit, im Jahre 1915 sich an den Großversuchen zu beteiligen, die im Werke seines Vaters (Eisenwerk Franz Weeren, Neukölln) zur Herstellung von Schwefel aus Calciumsulfat durch das saure Schmelzverfahren unternommen wurden[9]. In Anbetracht der außerordentlichen Dringlichkeit und auf Grund von Erfahrungen, die bei dem Vater des Verfassers vorlagen, wurde sogleich mit Großversuchen begonnen; es wurde jedoch von vornherein in Abweichung von den durch den Großvater des Verfassers (Geh. Regierungsrat Professor Dr. J. Weeren) im Jahre 1883/85 vorgeschlagenen Versuchseinrichtungen[3] die Anwendung eines Schachtofens für praktisch befunden. Es sei erlaubt, schon jetzt darauf hinzuweisen, daß die Neuköllner Versuchsanlage nur den Zweck hatte, die Zersetzung des Calciumsulfates zu erforschen und sie binnen möglichst kurzer Frist sicherzustellen. Es ist dem Verfasser daher schwer, genaue Angaben über die Ausbeute bei dem Verfahren sowohl während der Kriegsjahre, als auch bei den abschließenden Versuchsarbeiten im Jahre 1919 zu machen. Die Auffangvorrichtungen für den Schwefel sind während der ganzen Fabrikationsperiode als nur nebensächlich betrachtet worden und sollten erst gelegentlich des ordnungsgemäßen Ausbaues einer Schwefelfabrik, die der Zeitverhältnisse und der Kohlennot wegen vorläufig nicht

erbaut wurde, grundlegend erprobt werden, da Platzmangel in Neukölln die Ausführung verbot. Die Versuche des Geheimrats Weeren[3] hatten dazu geführt, für die Erzeugung der schwefligen Säure einen niedrigen Schachtofen zu benutzen, während zur Reduktion dieses Gases besondere Reduktionskammern vorgesehen waren. Gemeinsam mit diesen Versuchen lag den während des Krieges unternommenen Arbeiten der Gedanke zugrunde, daß Anhydrit durch die Kieselsäure in hoher Temperatur zersetzt werden sollte. Da man aus praktischen Erfahrungen im Eisenhüttenbetriebe wußte, daß ein Schachtofen dann am besten und leichtesten arbeitet, wenn die Schlackenzusammensetzung auf etwa 50% SiO_2 eingestellt ist, wurde bei den Versuchen 1915/17 auch den zugrunde gelegten Berechnungen dieser Wert unterlegt. Es war damals beabsichtigt, den Kieselsäuregehalt in weiten Grenzen zu variieren, um den Einfluß auf den Schmelzgang zu studieren. Leider ließen sich hierdurch nicht die beabsichtigten Wirkungen erzielen. Der Betrieb ließ zwar in hüttentechnischer Hinsicht nichts zu wünschen übrig; die Frage der Verschlackung des entstehenden CaO wurde glatt gelöst. Dagegen war als nicht geklärt die Frage zu betrachten, wie der Flugschwefel niederzuschlagen sei und vor allem, was die Ursache des merkwürdig wechselnden Gesamtbetriebsergebnisses bildete.

Es fehlte bei den Versuchen vor allem eine praktisch brauchbare analytische Methode, die gestattet hätte, das Gasgemisch auf das vermutete COS quantitativ zu untersuchen. Inzwischen ist ja durch die Arbeit von A. Stock und Paul Seelig[4] ein praktisch gangbarer Weg angegeben worden, der mit besonderem Vorteil im Verlauf dieser Arbeit zur Aufklärung der verwickelten Verhältnisse des Vorganges benutzt wurde. Auf die Möglichkeit der Entstehung von COS war ja schon früher[3] hingewiesen und seine Bedeutung als wesentlicher Faktor für die Ausbeutefrage erkannt worden. Die Versuche wurden 1917 unbefriedigt abgebrochen, weil der immer größer werdende Kohlenmangel die Aufwendung der Betriebsmaterialien für den Normalbetrieb des Eisenwerkes erforderte.

Nach Kriegsende hat sich Verfasser der wissenschaftlichen Bearbeitung gewidmet. Er unternahm es, sich im Laboratorium mit den Vorgängen noch einmal zu befassen. Es wurden im elektrischen Versuchsofen zur Aufklärung der Erscheinungen verschiedene Versuchsreihen ausgeführt, um die einzelnen Komponenten und Teilreaktionen des Großversuches getrennt und nach und nach kombiniert zu beobachten. Als Komponenten kamen für die Aufstellung der Versuchsreihen in Frage:

1. $CaSO_4$ als Anhydrit oder Gips,
2. $SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$ in Form von Ziegeln*).
3. Kupolofenschlacke**)

Als Reaktionsmöglichkeiten kamen in Frage:

a) $CaSO_4 + SiO_2 = CaSiO_3 + SO_3$
b) $2\,SO_3 = 2\,SO_2 + O_2$
c) $2\,SO_2 + C = S_2 + CO_2$
d) $S_2 + 2\,CO = 2\,COS$.

Als Ausgangsmaterialien für die Versuche kamen in Frage:

I. Reines gefälltes $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ (von Kahlbaum) Analyse: 32,5% CaO, 46,5% SO_3. 20,7% H_2O).
II. Natürlicher Anhydrit, der in verschieden feingepulverter Form angewendet wurde. (Analyse: 39,9% CaO, 56,2% SO_2, 1,5% $Al_2O_3 + Fe_2O_3$).
III. SiO_2, gefällt.
IV. Quarz verschieden fein gestoßen.
V. Al_2O_3 (durch Glühen von $Al(OH)_3$.
IV. Pulverisierte Kupolofenschlacke.
VII. Pulverisierte Ziegelsteine.

Da bei den Versuchen durch Zersetzung des $CaSO_4$ Gase zu erwarten waren, mußten zu ihrer Bewegung neutrale und außerdem dem Schachtofenvorgang ähnliche Gase benutzt

---

*) Durchschnittsanalyse der Ziegel: 75,6% SiO_2, 4,8% CaO, 15,4% $Al_2O_2 + Fe_2O_3$.

**) Durchschnittsanalyse: 50,4% SiO_2, 20,9% CaO, 27,2% $Al_2O_3 + Fe_2O_3$.

werden. Hierdurch ließ sich eine weitere Kombination für die Großversuche vorbereiten. Es wurden zur Untersuchung herangezogen: Stickstoff, aus einer Bombe entnommen, getrocknet und feucht, immer jedoch befreit von CO_2; Luft, die aus dem Laboratoriumsraum angesaugt wurde, auch getrocknet oder künstlich mit Wasser genetzt, immer frei von CO_2; CO_2, trocken und feucht verwendet, aus einem Kippschen Apparat. Schließlich wurde noch bei einer Reihe von Versuchen Kohlenoxyd verwendet, das aus Ameisensäure durch Einwirkung von Schwefelsäure in einem Rundkolben erzeugt wurde.

I. Laboratoriumsversuche.

A. Trocknen des Calciumsulfates.

Nach den vorhandenen Literaturstellen[2, 6] mußte erwartet werden, daß Calciumsulfat durch Erwärmen auf 160° C vollständig wasserfrei zu machen wäre. Es wurde daher Trocknung bei 160° C unter gewöhnlichem Luftdruck versucht, doch gelang es nicht, alles Wasser zu entfernen. Daher wurde das Material im Vakuum der Hausleitung etwa 2 Stunden auf 160° C bei 40—45 mm Quecksilberdruck erwärmt und war dann bei einem Gewichtsverlust von ca. 20,70% völlig wasserfrei. Die Frage der Wasseraustreibung unter dem Einfluß der Temperatur untersuchte Verfasser jedoch genauer, zumal erst neuerdings durch F. Krafft[6] angegeben war, daß Calciumsulfat unter gewöhnlichem Luftdruck ähnliche Gewichtsabnahmen für die Entwässerung zeigen sollte, wie im Vakuum. Die Gewichtsabnahme beim Erhitzen ergab folgende Werte:

Dauer	Temperatur	Gesamt-Gewichtsverlust
2 Stunden	160—163°	13,05%
2 „	170°	19,55%
2 „	210°	20,29%
3 „	260°	20,29%
3 „	300°	20,70%

Der theoretisch berechnete Wert für den Wasserverlust ist 20,93%, und liegt der so erhaltene Wert einigermaßen dem berechneten nahe. Eine besondere Trocknung des Anhydrits vorzunehmen war nicht notwendig, da das Material im allgemeinen vollständig trocken auftritt, kein Konstitutionswasser besitzt und nur allenfalls „Grubenfeuchtigkeit“ zeigt, die schon bei 100° vollständig verschwindet.

B. Untersuchungen über die Zersetzung des Calciumsulfates in der Wärme.

Die Untersuchungen über die Zersetzung des Calciumsulfates bildeten zunächst die Hauptaufgabe, um etwaige Beeinflussungen durch später anzuwendende Zuschläge (I—VII Seite 8) feststellen zu können. Mitscherlich[7] behauptet, daß $CaSO_4$ bei Weißglut im Platintiegel SO_3 abgegeben hätte unter Hinterlassung eines geschmolzenen Rückstandes. Diese Angabe erschien mir als sehr zweifelhaft, da der Rückstand nach vollständiger Dissoziation kaum etwas anderes sein konnte, als CaO, und die Schmelztemperatur des CaO im Platintiegel überhaupt nicht erreichbar ist. Es mußte eine Untersuchungsmethode geschaffen werden, die es erlaubte, diesen Zersetzungsvorgang zu verfolgen. Da im allgemeinen für die Versuche die Verhältnisse des Schachtofens vorbildlich sein sollten, wurden die Versuche in strömenden Gasen vorgenommen. Nachdem vergebens unternommen war, die Temperatur der Zersetzung des Calciumsulfates durch Versuche dadurch genau festzustellen, daß das Material bis zu einer bestimmten Temperatur erwärmt und der Rückstand untersucht wurde, ging Verfasser dazu über, die in der Tafel I dargestellte Versuchsanordnung zu treffen.

Im Trockenturm A wurde das Gas durch P_2O_5 von Wasser, im Trockenturm B durch Natronkalk von CO_2 befreit. Es trat dann durch das T-Stück in das in einem elektrischen Ofen eingelagerte Porzellanrohr F ein. Dieses Porzellanrohr (an dessen Stelle bei hohen Temperaturen Marquardtmasse-Rohre traten) wurde durch einen Siliziumcarbid-Ofen beheizt, der sich während der Dauer der Versuche auf das Beste bewährt hat. Er hat Temperaturen von 1500° erzeugt, ohne irgendwelche Störungen zu zeigen. Der Gasstrom trat aus dem Porzellanrohr aus und in den mit einem Zweikugelrohr versehenen Erlemeyerkolben D unmittelbar ein.

Durch Vorversuche war festgestellt worden, daß die entweichenden Gase kein SO_3 enthielten und daß das entweichende

SO_2 restlos im Kolben D absorbiert werden konnte. Die Prüfung war folgendermaßen vorgenommen worden:

Durch die Jodlösung bei der Titration wird das zu bestimmende SO_2 zu H_2SO_4 in bekannter Weise oxydiert; der gesamte Schwefelgehalt fiel also mit $BaCl_2$ als $BaSO_4$ aus. Eine Differenz gegen den Schwefelgehalt im SO_2 hätte SO_3 angezeigt. Sie war nicht feststellbar, und so war erwiesen, daß SO_3 nicht unter den Gasen ist.

Im Kolben D befand sich destilliertes Wasser, das schwach mit Salzsäure angesäuert und mit Stärkelösung versetzt war. Die Flüssigkeit diente als Indikator auf austretende SO_2-Gase, und wurde diese sofort titrimetrisch mit Hilfe einer $^1/_{100}$ n-Jodlösung aus der Bürette F bestimmt. Durch das T-Stück am Ofen wurde außer dem Gasstrom noch ein Thermoelement eingeführt, das es gestattete, die Temperatur in dem Ofenraum bei F mittelst des Galvanometers G zu bestimmen. Das Galvanometer wurde vor und während der Untersuchungen einer vergleichenden Prüfung mit einem Normalinstrument von Siemens unterzogen und seine Angaben bestätigt. Die Versuche erfordern sämtlich außerordentlich hohe Temperaturen, und es war sehr schwierig, passendes Material für die Aufnahme des Calciumsulfates zu finden. Es wurde mit Hilfe von Schiffchen F in das Porzellanrohr hineingebracht. Es zeigten sich aber trotz Verwendung von Marquardtmasse und Magnesia immer die unliebsamen Störungen des Festklebens der Schiffchen in den Rohren. Nachdem Verfasser Versuche mit Platin angestellt hatte und festgestellt war, daß weder der Vorgang selbst beeinflußt, noch das Platin durch das SO_2 beschädigt wurde, ging er dazu über, die Schiffchen selbst mittelst Platindraht in Tragschlingen aufzuhängen, so daß sie mit der Rohrwand nicht in Berührung kamen. Die Unannehmlichkeit des Festklebens war hierdurch ein für allemal behoben. Die Ergebnisse der Versuche, die mit Hilfe dieser Anordnung erzielt wurden, sind in zusamenfassender Weise in den Kurven auf Tafel II, in der Tabelle auf Tafel III festgehalten, und zwar handelt es sich bei der Zersetzung des Calciumsulfates allein um die Kurven 1 4.

Nachdem zahlreiche Versuche angestellt waren, die die verschiedensten Einwagen zum Ausgang hatten, ging Verfasser dazu über, mit konstanten Mengen $CaSO_4$ die Versuche anzustellen, und es zeigte sich, daß sich durchaus vergleichbare Werte erzielen ließen. Unterschiede ergaben sich bei der Verwendung der verschiedensten Arten neutraler Gase sowohl wie bei Verwendung von Luft nicht. Auch war es gleichgültig, ob die Gase getrocknet oder ungetrocknet verwendet wurden, und so wurde schließlich als normale Grundlage der getrocknete Gasstrom gewählt. Beeinflussungen der Resultate durch das Material der Schiffchen konnte nicht beobachtet werden. Die Einwage wurde aus praktischen Gründen bei allen Versuchen der Kapitel B—E zu 0,5 g $CaSO_4$ angenommen. Kurve 1 auf der Tafel II, wie die nachfolgende Tabelle zeigen den Verlauf der Zersetzung des reinen $CaSO_4$, und es sei gestattet, im einzelnen zu beschreiben, wie eine dieser Kurven entstanden ist.

Nachdem das Schiffchen F in das Porzellanrohr des Ofens eingeschoben und der Apparat luftdicht verschlossen war, wurde er zunächst vollständig mit Stickstoff oder einem anderen zu prüfenden Gase gefüllt. Nachdem alle Luft verdrängt war, wurde mit der Erhitzung begonnen und gleichzeitig der im Kolben D befindlichen Indikatorlösung aus der Bürette E ein Tropfen Jodlösung zugesetzt, um so zu ermitteln, bei welcher Temperatur des Ofenraumes Entfärbung eintritt und dadurch die beginnende Abspaltung von SO_2 angezeigt wird. Nach einmaliger Entfärbung der Lösung wurde Zeit und Temperatur, wie nachfolgende Tabelle zeigt, festgehalten und zunächst meist 1 ccm $^1/_{100}$ n-Jodlösung zugesetzt. Die Erwärmung wurde langsam fortgesetzt und der Zeitpunkt der erneuten Entfärbung unter gleichzeitiger Temperaturablesung in die Tabelle eingetragen. Unter jeweiliger Zugabe abgemessener Mengen Jodlösung und Beobachtung bis zur neuen Entfärbung ergaben sich so Reihen von Zeiten und Temperaturen, aus denen berechnet werden konnte, welche Mengen SO_2 einer bestimmten mittleren Temperatur entsprechen. Ein Beispiel

aus den zahlreichen Versuchsreihen zeigt die nachfolgende Tabelle, nach der die Kurve 1 auf Tafel II berechnet wurde.

Zeit		Temperatur		Zusatz	cm^3
Beobachtung	Dauer	Beobachtung	Mittel	cm^3 $^1/_{100}$ n-L.	Min.
8 30.0	—	15	—	3 Tropfen	—
43.0	13	950	—	1 „	—
44.5	1.5	950	950	5 „	0,66
52.9	8.4	1020	985	5 „	0,60
59.9	7.0	1070	1050	5 „	0,71
9 08 8	8.9	1120	1095	5 „	0,56
15 5	6.7	1160	1140	10 „	0,74
23.8	8.3	1175	1170	10 „	1,20
27.5	3.7	1210	1190	20 „	2,70
32.8	5.3	1240	1230	20 „	3,80
36.5	3.7	1250	1250	30 „	5,40
41.0	4.5	1270	1260	30 „	6,70
43.7	2.7	1290	1280	40 „	11,1
46.4	2.7	1300	1300	50 „	15,1
49.4	3.0	1310	1310	50 „	16,6
52.4	3.0	1315	1310	50 „	16,6
55 2	2.8	1320	1320	50 „	17,9
58.0	2.8	1325	1325	50 „	17,9
10 01.2	3.2	1325	1325	50 „	15,6
05.0	3.8	1325	1325	50 „	13,1
15.3	10.3	1330	1325	50 „	4,8

Als Ausgangsmaterial wurde das reine getrocknete Calciumsulfat verwendet, und stellt Kurve 1 den Abspaltungsverlauf von SO_2 dar. Aus vielen Vorversuchen konnte ermittelt werden, daß die Gasgeschwindigkeit des durchgeleiteten Gases keinen Einfluß auf die Lage der Kurve hatte. Die Gasgeschwindigkeit wurde daher möglichst hoch gehalten, um mit der Titration möglichst der Temperaturmessung zu folgen. Eine Grenze war hier nur durch die Absorption im Titriergefäß gegeben.

Die Strömungsgeschwindigkeit des eintretenden Gases wurde mit 12—15 l in der Stunde als am vorteilhaftesten ermittelt.

Bei dem reinen $CaSO_4$ zeigte sich, daß die Abspaltung von SO_2 schon etwa bei 850° beginnt, aber bis 1150° keine wesentlichen Werte erreicht. Dann allerdings steigt die Kurve rasch an, um schließlich in den ziemlich steilen Verlauf von 1260° an einzutreten. Der erste Knickpunkt, der bei 1160° liegt, entspricht mithin dem Punkt, der schon in den Vorversuchen ermittelt und von dem festgestellt wurde, daß er mindestens erreicht werden muß, um das Präparat ($CaSO_4$) quantitativ zu zerlegen, und bei dem ein Produkt zurückbleibt, das frei von SO_3 ist.

Als zweites Versuchsmaterial kam natürlicher Anhydrit in Frage, der möglichst fein gepulvert war und eine Maximal-Korngröße von 0,35 mm hatte. Der Zersetzungsverlauf ist in der Kurve 2 veranschaulicht. Es zeigt sich, daß die Kurven 1 und 2 im allgemeinen zusammenfallen, nur liegen die Endwerte bei Temperaturen um 1300° wesentlich höher, als beim reinen Calciumsulfat. Aus später zu erläuternden Versuchen kann mitgeteilt werden, daß dieses stärkere Ansteigen der SO_2-Abspaltung zweifellos auf die geringe Beimischung von Eisenoxyd und Tonerde (zusammen 1,5%) zurückzuführen ist. Bei den beiden Rückständen der Versuche 1 und 2 war der Rückstand nur ganz schwach gesintert, und ließ sich das Zusammenhaften der einzelnen Körnchen schon durch einfaches Schütteln des Schiffchens aufheben. Ein Versuch, der mit Anhydrit von der Korngröße 0,6—1,0 mm angestellt wurde, wird durch die Kurve 2a festgehalten. Es zeigt sich, daß sich auch hier wesentliche Unterschiede von der Kurve 1 nicht ergeben.

Die Angabe von Mitscherlich[7], daß er einen geschmolzenen Rückstand bei der Erhitzung von $CaSO_4$ erhalten habe, konnte nicht bestätigt werden. Bei den vielen Versuchen ergab sich meist nur ein schwach gesinterter Rückstand.

Um zu studieren, ob die Dichte der Einlagerungen des $CaSO_4$ in das Schiffchen von irgend welchem Einfluß auf die

Geschwindigkeit der SO_3-Abspaltung sei, wurden zwei Körper von verschiedenem spezifischen Gewicht als Zusatz verglichen, von denen bekannt war, daß sie unter keinen Umständen irgend einen Anteil an der Reaktion nehmen konnten. Zu diesem Zweck wurde Magnesiumoxyd und andererseits Thoriumoxyd gewählt. Der Abspaltungsverlauf für den Zusatz von Magnesia ist in Kurve 3 dargestellt und zeigt, daß irgend eine Beeinflussung durch die Auflockerung nicht feststellbar ist.

Auch bei Thoriumoxyd zeigt der Kurvenverlauf keine nennenswerten Unterschiede gegenüber der Kurve 1. Der Vorgang wird durch die Linie 4 charakterisiert und läßt sich zusammenfassend sagen, daß der niedrigste Temperaturpunkt, bei dem eine quantitative Dissoziation des $CaSO_4$ nach der Gleichung

$$CaSO_4 = CaO + SO_3$$

stattfindet, bei 1170° liegt. Kontrollversuche, die mit gefälltem $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ angestellt wurden, ergaben, daß eine Abweichung im Dissoziationsverlauf nicht auftritt, auch nicht eintreten kann, da nach Seite 10 schon bei 300° sämtliches Konstitutionswasser verdampft ist.

Die geschilderte Versuchseinrichtung ließ sich nicht auf die Untersuchung der Vorgänge bei Verwendung reduzierender Gase anwenden. In der neueren Literatur fand sich nur eine Angabe über die Reduktion von $CaSO_4$ im Gasstrom[5]. Die Angaben von Marino und Daneri waren dem Verfasser nicht ausführlich genug; vor allem fehlte jede Mitteilung über die erhaltenen Endprodukte, und so erwies es sich als notwendig, auch die Reduktion von $CaSO_4$ durch H_2 und CO mit in den Rahmen der vorliegenden Arbeit zu ziehen, da beide Gase beim Schachtofen-Prozeß auftreten können.

Bei diesen Versuchen zeigte sich nun, daß die in oben genannter Arbeit gemachten Angaben durchaus nicht bestätigt werden konnten. Es wurde zunächst die Reduktion im Wasserstoffstrom beobachtet; das Gas wurde einer Bombe entnommen, durch Natronkalk geleitet, um CO_2-Reste zu entfernen, und mittelst H_2SO_4 und $CaCl_2$ getrocknet. Die Reduktion

ergab CaS neben CaO. Das CaO entstammt einer Nebenreaktion durch Einwirkung des gebildeten Wassers auf Calciumsulfid unter Bildung von Schwefelwasserstoff. Diese Nebenreaktion erwies sich als abhängig von der Korngröße des verwendeten $CaSO_4$. Es erübrigte sich daher auch eine quantitative Untersuchung der Restsubstanz. Zahlreiche Analysen haben das völlig unregelmäßige Schwanken in der Zusammensetzung bestätigt, nur hätte schon bei Marino eine qualitative Untersuchung auf eventuelles SO_3 stattfinden müssen.

Unter genauer Nachahmung der von Marino angegebenen Versuchsanordnung wurde $CaSO_4$ zwei Stunden im trockenen Wasserstoffstrom erhitzt; die Temperatur betrug 550° C, gegen Ende des Versuches stieg die Temperatur sogar auf 600°. An dem eingesetzten Material war nur eine sehr geringe Bildung von Calciumsulfid zu bemerken, jedenfalls enthielt das Produkt noch namhafte Mengen $CaSO_4$. Aus diesem Grunde wurde dasselbe Schiffchen sofort in den Ofen zurückgegeben und zwei weitere Stunden bei 600—710° behandelt. Auch jetzt war die Reduktion noch unvollständig und im Präparat SO_3 deutlich nachweisbar. Erst nachdem dieselbe Substanz auf 750—850° erhitzt war, erwies sich alles $CaSO_4$ als reduziert. Es wurden dann eine ganze Reihe (im ganzen 8) von Kontrollversuchen angestellt, die einwandsfrei ergaben, daß als niedrigster Temperaturpunkt für die Reduktion im Wasserstoffstrom 750° C in Frage kommt. Die Versuche wurden außer mit gefälltem $CaSO_4$ auch noch mit natürlichem Anhydrit unternommen und bestätigten sich die Beobachtungen.

Für die Zersetzung im CO-Strom gibt Marino an, daß in zwei Stunden die Reduktion bei 750° C beendet sei. Verfasser kann auch diese Angabe nicht bestätigen. Substanz, die selbst drei Stunden bei 750° erhitzt wurde, zeigte noch viel $CaSO_4$. Das Produkt wurde darauf noch weitere zwei Stunden auf 800—830° erhitzt bis zum Aufhören der H_2S-Bildung. Es zeigte sich eine oberflächlich gesinterte Masse (wohl durch den Einfluß des gebildeten Wassers), die aber immer noch $CaSO_4$ neben CaS enthielt. Sie wurde dann noch

einmal vier Stunden auf 890° erhitzt und zeigte sich nunmehr frei von SO_3, sodaß man hieraus und aus weiteren Versuchen annehmen muß, daß die Reduktion restlos bei 860—880° verläuft.

Anhangsweise wurde ein Versuch angestellt, um zu bestimmen, bei welcher Temperatur die Dissoziation des Calciumsulfates im Hochvakuum vor sich geht. Zur Kontrolle abgesonderter Gasmengen war an die Verbindungsleitung vom Ofen zur Luftpumpe ein Geislerrohr angeschlossen, das erlaubte, den Gasdruck zu kontrollieren.

Es wurden 1,0217 g $CaSO_4$ im Platinschiffchen langsam erwärmt. Bei 620° ergab sich eine langsame Abspaltung und konnten bei 770° im Spektrum des Geislerrohres die Schwefellinien festgestellt werden. Die Reaktion verlief träge, und es konnte erst bei 1000° in dem aus der Luftpumpe austretenden Gasstrom SO_2 mit dem Geruch schwach festgestellt werden.

Aus dem Druckabfall ergab sich, daß die Dissoziation bei 950—1000° lebhafter wurde. Trotzdem die Höchsttemperatur 1120° betrug und der Versuch auf $2^1/_4$ Stunden ausgedehnt wurde, waren nur 16,1% $CaSO_4$ dissoziiert.

C. Untersuchungen über die Umsetzungen von Calciumsulfat und Siliziumdioxyd in der Wärme.

In weiterer Erledigung des aufgestellten Arbeitsplanes wurde sodann dazu übergegangen, das Calciumsulfat mit Kieselsäureanhydrit zu erwärmen. Dazu wurde ein Gemenge gemäß folgender Gleichung aufgegeben:

$$CaSO_4 + SiO_2 = CaO \cdot SiO_2 + SO_3.$$

Es berechnete sich hieraus der Zusatz auf 0,5 g $CaSO_4$ zu 0,22 g SiO_2. Das Siliziumdioxyd war der Körper, von dem bei den Großversuchen erwartet wurde, daß er die Abspaltung der schwefligen Säure beförderte. Es wurde zunächst das Calciumsulfat mit Kieselsäureanhydrit im trockenen und

im feuchten Gasstrom erhitzt, und es zeigte sich, daß die SO_2-Abspaltung schon bei wesentlich geringeren Temperaturen als bei Calciumsulfat allein zur quantitativen Zersetzung führte, wenn feinst pulverisiertes Material benutzt wurde.

Die Kurve 5 stellt den Verlauf dar, der sich bei Beobachtung der Versuche ergibt, die unter Einsatz reinen gefällten Calciumsulfates angestellt wurden. Die ermittelten Werte decken sich sehr schön mit den in Kurve 6 dargestellten, die auf natürlichen Anhydrit in einer Körnung von maximal 0,35 mm und gefälltem Siliziumdioxyd bezogen sind.

Es zeigt sich also, daß die Kieselsäure hier auf den Abspaltungsverlauf von wesentlichem Einfluß ist. Betrachtet man den Fußpunkt des steil ansteigenden Astes der Kurven 1 und 5, so sieht man daraus, daß sich eine Temperaturerniedrigung von rund 150—200° C ergibt. Das Präparat zeigte nach dem Glühen äußerlich keinen Unterschied gegen das eingesetzte Material, und es lag zunächst die Vermutung nahe, daß die Abspaltung des SO_3 ohne Bildung einer chemischen Verbindung von Calciumoxyd und Siliziumdioxyd vor sich gegangen sei. Auch unter dem Mikroskop zeigte die Struktur des im Schiffchen enthaltenen Pulvers keine unterschiedlichen Merkmale gegen die vor dem Erhitzen aufgegebene Mischung. Zur genaueren Untersuchung wurde der erhaltene Körper auf freies CaO geprüft. Es ließ sich jedoch nicht feststellen, und ist daher anzunehmen, daß sämtliches Calciumoxyd in chemische Verbindung mit dem SiO_2 eingetreten war.

Ganz anders gestaltete sich das Bild jedoch bei Verwendung von Anhydrit in einer Körnung von 0,6—1 mm. Den Verlauf stellt die Kurve 6a dar; sie liegt in der Gruppe der Kurven für Calciumsulfat und beweist, daß schon bei so geringer Korngröße eine Reaktion zwischen $CaSO_4$ und SiO_2 nicht mehr eintritt. Da aber andererseits Calciumsulfat, das in Stücken auf kurze Zeit auf 1300° erwärmt wurde, die Eigenschaft hat, äußerst zerreiblich zu sein, sodaß schon der Fingerdruck dazu genügt, ist es daher wahrscheinlich, daß im Schachtofen die

Vorgänge 6 und 6a nebeneinander verlaufen, dadurch, daß das pulverförmige Calciumsulfat auf den glühenden hochkieselsäurehaltigen Ziegeln festklebt und in chemische Reaktion tritt.

D. Untersuchungen über die Umsetzung von Calciumsulfat mit Aluminiumoxyd und zerstoßenen Ziegeln in der Wärme.

In neuerer Zeit hat Helbig[2] über die Umsetzung von $CaSO_4 + SiO_2 + Al_2O_3$ Angaben veröffentlicht. Er betont in dieser Arbeit, daß die Hauptsache für die Umsetzung die Anwendung der Materialien in feinster Pulverform ist. Über irgendwelche Temperaturangaben sagt er nichts. Für die Versuche wurde gefälltes Calciumsulfat mit chemisch reinem Aluminiumoxyd erwärmt; es wurde dazu ein molekulares Gemisch verwendet. Es ergab sich der Verlauf, der durch die Kurve 7 dargestellt ist. Wie bei den Kurven im Abschnitt C läßt sich auch hier eine Beeinflussung und Abspaltung von SO_2 bei niedrigerer Temperatur feststellen, doch ist die Einwirkung nicht so stark wie bei der entsprechenden Kieselsäure-Kurve; liegt sie doch um 50° höher als diese. Auch hier spielt zweifellos die feine Form des Materials eine große Rolle. Trotzdem wurde auch beim Ziegelmehl die pulverisierte Form gewählt, um Vergleichsmöglichkeiten zu besitzen. Im Kurvenbild auf Tafel II ist der Verlauf, den ein Versuch ergab, nicht dargestellt, der entsprechend der Kurve 6a mit Material von 0,6—1,0 mm Korngröße ausgeführt wurde. Die Kurve lief mit der großen Kurvenschar, die sich um die Zersetzung des reinen Calciumsulfates herum gruppiert, zusammen, und wäre durch eine Eintragung weiterer Kurven nur die Übersicht verloren gegangen. Auch hier, wie bei der Kieselsäure, ist die Körnung des Materials der Hauptfaktor.

Die Kurve, die für die Umsetzung mit Hilfe von Ziegelpulver von maximaler Körnung von 0,35 mm gemacht wurde, ist in Nr. 8 dargestellt. Der Verlauf weicht wenig von dem der Umsetzung mit reinem Aluminiumoxyd ab, liegt aber

deutlich zwischen den Kurven 6 und 7. Es zeigt sich also der Einfluß sowohl des Siliziumdioxyds als des Aluminiumoxyds aus dem Ziegelpulver. Der Umsetzungspunkt mit Hilfe von Ziegelmehl liegt bei 1050°, doch sei darauf hingewiesen, daß die Erniedrigung des Dissoziationspunktes nur mittelst feinst pulverisiertem Material möglich ist.

Die Umsetzung von Aluminiumoxyd und Calciumsulfat findet bei 1080° C statt.

E. Untersuchungen über die Umsetzung von Calciumsulfat und Kupolofenschlacke in der Wärme.

Die Kupolofenschlacke, die als Zusatzmaterial für die Versuche benutzt wurde, entstammte einem Eisen-Kupolofen und hatte folgende Zusammensetzung: 50,4% SiO_2, 20,9% CaO, 27,2% $Al_2O_3 + Fe_2O_3$. Der Hauptunterschied gegenüber den bisherigen Zusatzmaterialien besteht darin, daß es sich um einen Körper handelt, der bereits geschmolzen und durch das nachfolgende Fließen durchmischt ist. Der Schmelzpunkt der Schlacke wurde zu etwa 1100° ermittelt, doch zeigte das gepulverte Material für sich allein schon unter 950° starke Neigung zum Sintern.

Bei 950° etwa liegt auch der Punkt, in dem die lebhafte Einwirkung auf das Calciumsulfat, wie Kurvenverlauf 9 darstellt, beginnt. An Hand anderer Versuche, bei denen Verfasser ebenfalls geflossenes Material verwendete, das aber frei von Eisen war, konnte festgestellt werden, daß auch hier sich eine Einwirkung zeigte, die erheblich stärker war als die der Kieselsäure allein, feinste Körnung vorausgesetzt. Für den Kurvenverlauf 10 wurde außer der Schlacke noch ein Zusatz von SiO_2 als Ausgangsmaterial verwendet. Für den Versuch 9 und 10 war zunächst darauf gesehen worden, die Zusammensetzung der aufgegebenen Mischung möglichst der bei den Großversuchen verwendeten nahe zu bringen, und so wurde als Einwage benutzt:

0,5 g $CaSO_4$, 0,5 g Schlacke, 0,14 g SiO_2.

Der Verlauf der Kurve 10 bestätigt, daß Siliziumdioxyd, falls es in einer Schmelze vorhanden ist, bei den verwendeten Temperaturen tatsächlich die Rolle einer starken Säure spielt. Es sind das Erscheinungen, die im Hüttenbetrieb häufig beobachtet werden. Es sei nur an die Raffination von siliziumhaltigem Eisen zu Stahl im sauren Frischprozeß erinnert.

F. Schlüsse, die aus den Laboratoriumsversuchen für den Großversuch sich ergeben.

Aus den Versuchen mit den einzelnen Komponenten ergibt sich, daß ein Einfluß auf die Abspaltung des SO_2 durch Beimengungen wie: SiO_2, Al_2O_3, Ziegelpulver und Schlacke in Form einer Erniedrigung des Temperaturpunktes erreicht wird. Es ist jedoch aus den Versuchen gleichzeitig ersichtlich, daß die Beobachtungen im allgemeinen nur theoretisches Interesse haben, da die Erscheinungen sich nur an Material gezeigt haben, dessen Korngröße höchstens 0,35 mm Durchmesser betrug, wohingegen die Beeinflussungen schon sämtlich an Material von einer Korngröße von 0,6—1 mm ausblieben. Weiter ergibt sich aus den Versuchen für den zu untersuchenden Schmelzvorgang im Großversuch, daß der Verlauf zweifellos lediglich ein Dissoziationsvorgang ist, der nach der Gleichung

$$2\,CaSO_4 = 2\,CaO + 2\,SO_2 + O_2$$

verläuft. Die wichtigste Frage für den Großversuch: die Reduktion des Schwefeldioxyds zu Schwefel, ist bereits durch genügende Untersuchungen geklärt und in der Literatur (11 und 12) festgelegt, sodaß sich weitere Untersuchungen über diesen Punkt erübrigten.

G. Versuche zur Niederschlagung der Schwefelnebel.

Als Endprodukt trat beim Großversuch Schwefel auf, und es war die große Schwierigkeit, die das Niederschlagen der Schwefelnebel bei den früheren Großversuchen 1915/17

ergeben hatte, die Verfasser veranlaßte, hierüber auch im Laboratorium Versuche anzustellen. Die Schwefelnebel wurden erzeugt, indem Schwefel elektrisch erhitzt wurde. Durch das Rohr wurde Stickstoff hindurchgeleitet und der mit Schwefelnebeln beladene Gasstrom zunächst in flüssigen Schwefel von 120—150° C eingeleitet. Es ergab sich eine geringe Kondensation, doch war der Erfolg wenig ermutigend.

Darauf wurde an Stelle der Einleitung in flüssigen Schwefel der Gasstrom in ein Rohr eingeleitet, wie es von Jenisch[13] bereits benutzt wurde. Im Innern waren zwei Plattenelektroden angebracht, die durch eine Influenzmaschine mit hochgespanntem Gleichstrom aufgeladen wurden. Sowie das nötige Potential erreicht war, trat Niederschlagung der Schwefelnebel ein, zum Teil an den Elektroden selbst, zum Teil an den umgebenden Glaswandungen. Besser noch war die Wirkung bei Verwendung einer Spitze als Elektrode. Schon beim Aufladen schlugen sich die Staubteile nieder.

H. Anwendung des Stockschen Verfahrens zur quantitativen Untersuchung der beim Großversuch zu erwartenden Gase.

Wie aus der Arbeit von Winternitz[10] und von Stock und Seelig[5] hervorgeht, mußte bei dem Auftreten von CO_2, CO und S_2 auch das Vorhandensein von COS erwartet werden. Es war also nötig, eine Untersuchungsmethode vorzubereiten, die erlaubte, ein Gasgemisch zu untersuchen, das CO_2, CO, SO_2 und COS enthielt. Verfasser hat zu diesem Zweck das von Stock und Seelig[4] angegebene Verfahren an synthetisch zusammengesetzten Gasen ausgebaut und damit folgenden Erfolg gehabt.

Die Arbeitsweise bei dem Stockschen Verfahren beruht darauf, daß Natronlauge von 30% ein Absorptionsminimum für Kohlenoxysulfid zeigt, während sie für CO_2 momentane Absorption gewährleistet. Die Vorversuche, die zum Ausbau dieses Verfahrens angestellt wurden, erstreckten sich zunächst

auf Analysenversuche mit Gasgemischen von N_2, SO_2 und CO_2. Es wurde z. B. ein Gas folgender Zusammensetzung gewählt:

N_2 59,4 %
CO_2 20,6 %
SO_2 20 %.

Es zeigte sich, daß nach Schütteln in der Bunte-Bürette mit 30 %iger Natriumhydroxydlösung während 2 Minuten eine vollständige Absorption von 40,37 % erreicht wurde. Die abgesogene Natriumhydroxydlösung wurde sodann mittelst Salzsäure unter ständiger Kühlung, um das Entweichen von SO_2 zu vermeiden, angesäuert und mit Hilfe von Stärkelösung und $^1/_{100}$ n-Jodlösung titriert. Die ermittelten Werte ergaben gute Übereinstimmungen und wurde dazu übergegangen, Gemische zu untersuchen, die aus N_2, CO_2, SO_2 und COS zusammengesetzt wurden. Das COS wurde nach Stock aus thiocarbaminsaurem Ammonium[14] dargestellt. Die Analyse verlief glatt und tadellos in der Bunte-Bürette. Eine Analyse ergab folgende Werte:

Gemischt wurden	Gefunden wurden
21 ccm CO_2 10,2 ccm SO_2	30,9 ccm CO_2SO_2
5,3 ccm COS	5,2 ccm COS
0,8 ccm O_2	0,8 ccm O_2
62,7 ccm N_2	63,1 ccm N_2, Rest

Allerdings war bei der Titration des SO_2 in der konzentrierten 30 %igen Natronlauge darauf zu achten, daß von der durch Titration ermittelten Menge SO_2 die aus dem minütlichen Absorptionskoeffizienten ermittelte Menge COS abzuziehen war, da auch von diesem Gas Anteile absorbiert waren.

Nachdem der gasanalytische Weg klargelegt war, schritt Verfasser dazu, von neuem einen Großversuch zu unternehmen, um rückwärts die Schlüsse, die die Laboratoriumsversuche ihm aufgedrängt hatten, zu überprüfen und zu verwenden.

II. Großversuch mit dem Gebläseschachtofen.

J. Beschreibung der Anlage.

Der Versuch wurde im Eisenwerk Franz Weeren, Neukölln, in einem normalen Gießerei-Kupolofen unternommen. Die gesamte Versuchsanlage ist in Tafel IV dargestellt.

Das zu verarbeitende Material wurde von der „Beschickungsbühne“ aus mit Hilfe der skizzierten „Abschlußklappe“ in den „Gassammelraum“ eingelassen und trat hiermit in den eigentlichen Schachtofen ein. Dieser besteht aus einem schmiedeeisernen schachtförmigen Mantel, der mit feuerfesten Steinen ausgekleidet ist. Am unteren Ende verjüngt sich der innere Hohlraum etwas, entsprechend der Volumenverringerung, die die Beschickung durch die chemische Umsetzung und das Verbrennen des Kokses erleidet. Die Abmessungen des Ofens waren folgende: Mittlerer Schachtdurchmesser 0,6 m, seine ganze Höhe 4,9 m; das Gasaustrittsrohr befand sich in 3,20 m Abstand vom Boden. Der Ofen besitzt unterhalb des konischen Teiles drei um den Ofen herum verteilte Windeinströmungsöffnungen, die man „Düsen“ nennt. Unterhalb der Düsen befindet sich der Raum, in dem sich das geschmolzene flüssige Material ansammelt, bis es durch den „Abstich“ und die dargestellte Rinne aus dem Ofen entlassen wird. Durch die Düsen wird mit Hilfe der „Windzuleitung“ von einem Turbogebläse schwach komprimierte Luft (30—35 cm Wassersäule) dem Ofen zugeführt, um die Verbrennungstemperatur auf die gewünschte Höhe zu steigern und für richtige Gasbewegung im Schachtraum zu sorgen. Die sich bei dem Prozeß bildenden Gase traten aus der Beschickung im oberen Teil des Ofens in den „Gassammelraum“ aus, um durch das „Gasaustrittsrohr“ zunächst einem „Flugstaubsammler“ zugeführt zu werden.

Der „Flugstaubsammler“ besteht aus einem zylindrischen Eisenblechgefäß, in dem sich grobe, mitgerissene Flugstaubteile niederschlagen. Von hier aus wurden die Gase durch eine 12 m lange Leitung dem „Schwefelniederschlagsapparat“ zugeführt. Dieser Schwefelniederschlagsapparat hatte den Zweck, den staubförmigen Schwefel aus den Gasen zu entfernen und die Gase durch das Entlüftungsrohr ins Freie zu treiben. Der Schwefelniederschlagsapparat hatte bei den Versuchen, die 1915/17 angestellt wurden, nur provisorische Bedeutung gewonnen. Man war sich von vornherein klar, daß für die wirkliche Großfabrikation andere Hilfsmittel verwendet werden müßten, als sie auf dem engen Fabrikhof möglich waren, und so ist es bei den seinerzeitigen Versuchen sowohl als auch bei dem abschließenden Großversuch nicht gelungen, allen reduzierten Schwefel aus den Gasen zu gewinnen, da auch jetzt mit Rücksicht auf die Zeit- und Arbeiterverhältnisse Änderungen an der Anlage nicht möglich waren.

Der Schwefelniederschlagsapparat bestand aus einer Turbine mit vier Laufrädern, die durch einen Elektromotor mit 60 Umdrehungen in der Minute gedreht wurden und deren jedes Laufrad in besonderer Kammer lief. Hier war der Gaszutritt in der Mitte; der Gasweg war demnach so, daß der Gasstrom von dem ersten Laufrad achsial angesogen, mit einem Wasserstrahl, der von oben her durch das dargestellte Rohr zufloß, vermengt und nach außen hin geschleudert wurde. Das Gas wurde in der gleichen Weise an die zweite Stufe wieder achsial, von da an die dritte und schließlich an das vierte Laufrad abgegeben. Das zufließende Wasser hatte die Aufgabe, wie beim Theißen-Reiniger auf den Hochofenwerken, den staubförmigen Schwefel aus den Gasen herauszuwaschen; es sammelte sich unterhalb der Laufräder und floß ununterbrochen entsprechend dem zufließenden Wasser über eine Schwelle in den großen vorgelagerten Klärbehälter. Die Abteilung für die Laufräder stand so immer unter Wasserverschluß. Im Klärbehälter sank der Schwefel, zumal das Wasser Temperaturen von 80—90° C hatte, zu

Boden, und das etwas geklärte Wasser wurde mit Hilfe der Pumpe den Laufrädern wieder zugeführt.

Für die Beobachtung des Versuchsverlaufes waren am Schachtofen selbst einzelne Prüfstellen vorgesehen, und zwar insgesamt drei. Hierzu waren in den Ofenmantel Löcher von etwa 20 mm lichter Weite gebohrt und in die feuerfeste Auskleidung Porzellanrohre von gleicher lichter Weite eingesetzt, so daß durch die Öffnungen Thermoelemente eingeführt und gleichzeitig nach Herausziehen der Thermoelemente Gasproben entnommen werden konnten.

Die untere Meßstelle hatte einen Abstand von der Mitte Düse von etwa 75 cm. Dieser Abstand war gewählt worden, weil anzunehmen war, daß in dieser Höhe der Reaktionsverlauf größtenteils beendet war. In einem Abstand von etwa 1,25 m über der unteren Meßstelle befand sich die mittlere; sie war also insgesamt 2 m von den Düsen entfernt. Die obere Meßstelle befand sich unmittelbar am Gasaustrittsrohr und erlaubte es, die Temperatur im Gassammelraum zu bestimmen und hier die Gase so zu entnehmen, wie sie den Ofen verlassen. Anfänglich waren die Thermoelemente fest im Ofen belassen, doch zeigte sich bald, daß das für die Dauer unmöglich war, da die abwärts rückende Beschickung sie zu zerstören drohte. Der Versuch selbst litt außerordentlich unter der Ungunst der Witterungsverhältnisse; es lag viel Schnee, und so kam mit der Beschickung auch eine größere Menge Feuchtigkeit in Form von Eis in den Ofen hinein.

K. Beschreibung des Versuches.

Zur Ausführung des Versuches wurde der Ofen zunächst mit einem Holzfeuer entzündet und darauf ca. 100 kg Koks eingetragen. Nachdem der Koks bis über die Düsen hinauf gründlich durchgebrannt war, wurde mit dem Einblasen von Wind begonnen. Die Temperatur stieg schnell auf die gewünschte Höhe, und konnte nach Abstellung des Windes mit der eigentlichen Füllung des Ofens begonnen werden. Auf

den glühenden Koks wurden zunächst etwa 15 kg kohlensauren Kalkes geworfen, um die Koksschlacke schmelzbar zu machen; darauf wurden 30 kg Kupolofenschlacke aufgegeben (Analyse s. Seite 8, 1), darauf ca. 17,5 kg Koks. Hierauf wurden wieder 30 kg Schlacke geschüttet mit nachfolgenden 17,5 g Koks. So wurden insgesamt drei Lagen zu je 30 kg Schlacke im Ofen geschaffen. Die Schlacke wurde eingetragen, um den unteren Teil des Ofens zunächst einmal mit flüssiger Schlacke zu füllen, eine gleichmäßige Wärmeverteilung zu erreichen und im unteren Teil des Ofens eine Schmelze zu schaffen; auf die drei Lagen Schlacke folgten dann die erste Lage von 50 kg Möller und 20 kg Koks. Der Möller war zusammengesetzt:

504 kg Anhydrit (Analyse s. Seite 8, II)
320 „ zerschlagene Ziegelsteine (Analyse s. S. 8, 1)
180 „ Kupolofenschlacke (Analyse s. Seite 8, 1).

Die Schlacke im Möller hat im Ofen die Aufgabe, von vornherein ein geschmolzenes Material zu liefern und war ihre Anwendung durch die Versuche — Abschnitt E Seite 21/22 und Kurve 9/10 der Tafel II — als berechtigt erwiesen. Es wurde mit dem Versuch um 10 Uhr morgens begonnen, doch trat schon nach kurzer Zeit infolge Festklemmens der Beschickung in der Gegend der mittleren Meßstelle eine Störung im Ofengang ein. Nachdem gegen $12^1/_2$ Uhr die Störung behoben war, trat wieder normaler Ofengang ein. Es zeigt sich das auch aus den Temperaturzahlen, die die nachfolgende Tabelle angibt. Der Versuch wurde um etwa 4 Uhr abgebrochen, d. h. keine neue Aufgabe von Beschickung vorgenommen, die Gasleitung durch den Waschapparat ausgeschaltet und eine direkte Verbindung zu einem (nicht dargestellten) Schornstein hergestellt. Der Versuch war um 5 Uhr 15 Minuten endgültig beendet und konnten die letzten Koksreste aus dem Ofen herausgezogen werden.

Der Betrieb selbst gestaltete sich so, daß mit Hilfe eines Hakens, der vom Aufgabetrichter aus in den Gassammelraum hineinhing, die Höhe der eingetragenen Füllung kontrolliert und so gehalten wurde, wie es die Zeichnung auf Blatt IV

darstellt. Es wurden abwechselnd immer 50 kg Möller und 20 kg Koks aufgegeben, im ganzen 15 Satz, sodaß

470 kg Koks,
750 „ Möller und
90 „ Schlacke

verarbeitet wurden. Die Beschickung rückte entsprechend dem Schmelzvorgang nach unten nach, und es sammelte sich im unteren zylindrischen Teil unterhalb der Düsen im Ofen flüssige Schlacke an. Sie wurde durch den Abstich etwa alle 15 Minuten aus dem Ofen gelassen. Nach Behebung der bereits geschilderten Störung machte es keinerlei Mühe, die Düsen von Schlackenansätzen frei zu halten. Es zeigte sich, daß ihre Temperatur von 1350° und 1500° und schließlich sogar auf 1800° anstieg. Die Messung wurde hier auf optischem Wege mit dem Pyrometer von Holborn-Kurlbaum vorgenommen. Während des Schmelzverlaufs wurden, wie die weiterhin angeführte Tabelle zeigen wird, eine ganze Reihe von Proben entnommen, sei es an Schlacke, die auf einem sauberen Eisenblech aufgefangen wurde, sei es an Gasen. Beide konnten einer sofortigen Untersuchung nicht unterzogen werden. Bei den Gasen lag es daran, daß die volle Absorption von Kohlenoxysulfid (nach der Angabe von Stock und Seelig[4]) bis zu einer Stunde erfordert. Die Schlackenuntersuchung erfordert ja immer mehrere Tage, und so verbot sich eine sofortige Prüfung von selbst.

Für die Aufbewahrung der Gasproben wurden daher Gasaufbewahrungsgefäße in Eprouvettenform von etwa 500 ccm Inhalt bereit gehalten, die auf beiden Seiten zu einer Kapillare ausgezogen waren. Sie wurden mit Wasser gefüllt, mit einem kurzen Gummischlauch mit einem Porzellanrohr verbunden; hiermit wurde die betreffende Probe aus dem Ofen gesogen, nachdem zuvor möglichst weit in den Ofen eine Öffnung vorgetrieben war. Eine Befürchtung, daß Luft mitangesaugt werden konnte, lag nicht vor, da der ganze Ofenraum unter Überdruck stand. Nach vollständiger Füllung wurden die Gassammelgefäße an Ort und Stelle sofort zugeschmolzen. Auf die Erscheinungen, auf die Waldeck[15] in seiner Arbeit aufmerksam

macht, daß die Proben nicht während oder kurz nach dem Abstich zu entnehmen seien, brauchte nicht geachtet zu werden, da ein Stillstand des Gebläses und somit auch des Gasstromes bei dem verwendeten Schachtofen und dem angewendeten Verfahren nicht hervorgerufen wurde.

Während des Versuches selbst konnte man deutlich bei der aus dem Ofen gelegentlich des Schlackenabstiches austretenden Kohlenoxydflamme SO_2 riechen, doch will dieser Nachweis nichts besagen, da das SO_2 ebensogut von austretendem, verbrennendem Schwefel herrühren, als direkt aus den Gasen stammen kann. Jedenfalls aber wurde an der unteren Meßstelle beobachtet, daß mit den Gasen große Mengen Schwefeldampfes, der sich natürlich an der Luft sofort oxydierte, austraten. Am oberen Ende des Ofens von der Beschickungsbühne aus ließ sich schweflige Säure nicht nachweisen. Die folgende Tabelle zeigt die Reihenfolge der aufeinander folgenden Messungen und Probeentnahmen.

Zeit	Gasprobe Nr.	Schlackenprobe Nr.	Temperatur an der				
			Schlacke	Düse	Meßstelle unten	Meßstelle mitten	Meßstelle oben
1130	—	—	—	1350°	—	—	—
1230	—	—	—	1350°	850°	—	—
150	—	—	1200°	1500°	—	—	—
215	—	—	—	—	1000°	400°	—
230	—	1 S	1400°	—	1200°	550°	—
235	2 unten	—	—	—	—	600°	—
245	—	—	1400°	—	—	—	—
245	3 mitten	—	—	—	—	—	—
300	4 oben	—	1480°	—	—	—	—
320	5 oben	2 S	1480°	—	—	—	—
330	—	—	—	1800°	—	—	—
355	—	—	—	—	—	—	80°
400	6 oben	—	—	—	—	—	—
410	—	—	—	—	1290°	—	—
420	—	3 S	1480°	—	—	—	—
440	—	4 S	1480°	—	—	—	—
510	—	7 S	1480°	—	—	—	—

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die Temperatur der Schlacke von zunächst 1200° über 1400° auf schließlich 1480° anstieg. Es zeigt sich weiter, daß mit der Dauer des Versuches auch im oberen Ofenraum die Temperatur allmählich stieg. An der unteren Meßstelle wurde die Temperatur zunächst mit 850° ermittelt; sie stieg dann im weiteren Verlauf über 1000°, 1200° auf 1290°. Auch die mittlere Meßstelle zeigt ein derartiges Ansteigen der Temperatur. Sie beginnt mit 400° und steigt auf 600°. An der Gasaustrittsstelle wurde nur eine Temperaturmessung vorgenommen, und zwar gegen Ende des Versuches, kurz bevor mit dem Niederblasen des Ofens begonnen wurde. Die Temperatur im Gassammelraum betrug 80°C. Der starke Temperaturabfall, der zwischen der mittleren und oberen Meßstelle liegt, ist bei der geringen Entfernung der beiden Meßstellen voneinander (nur ca. 1 m) darauf zurückzuführen, daß die Beschickung mit sehr viel Nässe und Eis in den Ofen hineinkam. Der Koks allein enthielt 2,6 % Eis und 3,9 % Nässe, insgesamt 6,5 % Wasser. Auch der Anhydrit und die Ziegelsteine brachten durchschnittlich 2,7 % Eis in den Ofen hinein, so daß eine große Wärmemenge zum Schmelzen und Verdampfen dieses Wassers aufgewendet werden mußte.

L. Gasanalysen.

Das Hauptprodukt, das der Versuch liefern sollte, waren neben Schwefel die Gase. Sie zeigen ein starkes Sinken sowohl des SO_2-Gehaltes, als auch des COS-Gehaltes im Verlaufe des Versuches mit dem Anstieg der Temperatur. Die nachfolgende Tabelle der Proben, die nahezu gleichzeitig entnommen sind, zeigt die Gaszusammensetzung:

Nummer	COS in %	SO_2 in %	CO_2 in %	CO in %	Entnommen	Temperatur der Entnahmestelle
2	18,62	0,33	1,65	7,5	unten	1200°
3	15,24	0,25	1,79	10,8	mitten	600°
4	16,65	0,46	1,40	10,1	oben	—
5	16,53	0,10	1,10	9,8	oben	—

Schwefelkohlenstoff hat sich nicht nachweisen lassen.

Bei Vergleich der Analysen der unteren und der mittleren Maßstelle zeigt sich eine starke Verschiebung hinsichtlich des Verhältnisses von Kohlenoxyd zu Kohlensäure, indem auf dem kurzen Wege von der unteren zur mittleren Meßstelle eine starke Anreicherung des Gases an Kohlenoxyd stattfindet. Es ist dies eine Erscheinung, wie sie in jedem Reduktionsschachtofen, z. B. dem Hochofen, auftritt und ist lediglich darauf zurückzuführen, daß in dieser Gegend ein Vorgang nach der Gleichung

$$CO_2 + C = 2\,CO$$

stattfindet. Vergleicht man weiterhin die Analysen 3, 4 und 5, so sieht man, daß von der mittleren Meßstelle zur oberen keine große Veränderung in der Gaszusammensetzung eintritt. Berechnet man den Mittelwert, so ergibt sich für die Analysen 3, 4 und 5 die Durchschnittszusammensetzung

16,14 % CO_2, 0,27 % SO_2, 1,43 % COS, 10,2 % CO.

Vergleicht man diese Zahlen mit den Einzelwerten, so ist von einem nennenswerten Unterschied kaum die Rede, und es zeigt sich, daß dieser Teil des Ofens auf den chemischen Verlauf des Prozesses keinen Einfluß hat. Falls die Arbeit von Marino[8] zu Recht bestanden hätte, wäre hier eine Einwirkung des Kohlenoxyds zweifellos eingetreten, und eine Verschiebung von Kohlenoxyd und Kohlensäure hätte dahin Ausdruck finden müssen, daß der Kohlenoxydgehalt gesunken und der Kohlensäuregehalt angestiegen wäre.

Bei der Betrachtung der Zahlen für den Gehalt an SO_2 und COS findet man, daß der Anteil sowohl an SO_2 wie an COS in geringer Weise abnimmt, doch scheinen das Schwankungen zu sein, die auf die verschiedene Temperatur des Ofens, bei denen die einzelnen Gasproben entnommen wurden, zurückzuführen sind. Außerdem dürfte es sich hier um Mischungs- und Entmischungserscheinungen handeln.

Die Analyse 6: 10,60 % CO_2, 0,00 % SO_2, 1,20 % COS, 11,2 % CO, die kurz vor dem Herunterblasen des Ofens aus dem Gassammelraum entnommen ist, zeigt, daß mit heißer

werdendem Ofen die Verbrennung an sich eine ungünstige ist: das Verhältnis $CO_2 : CO$ (der Reduktionskoeffizient) ist auf 0,95 herabgesunken, während er noch bei der Entnahme der Proben 4 und 5 einen Wert von 1,67 hatte. Die Ausnutzung des Kohlenstoffes im Ofen ist an und für sich also ungünstiger geworden, doch zeigt es, daß, wohl infolge der höheren Temperatur, die Reduktion von SO_2 vollständig gelungen ist.

Überblickt man die Gasanalysen noch einmal im ganzen, so zeigt sich zunächst, daß die erwartete Bildung von COS tatsächlich eingetreten ist.

M. Ausbeuteberechnung.

Da die Auffangvorrichtung für Schwefel, wie bereits erläutert, nicht den vollen Anforderungen genügte, so ist durch Umrechnung der Gaszusammensetzung der einzige Weg, eine kritische Betrachtung der Ausbeutemöglichkeit anzustellen. Bei Berechnung des Ergebnisses mit Hilfe der Gasanalyse müssen wir zunächst auf die Beschickung selbst zurückgehen.

Es wurden insgesamt auf je 50 kg Möller 20 kg Koks verwendet. 50 kg Möller setzen sich gemäß der Mischung zusammen aus:

24,1 kg	Anhydrit,
17,2 „	kieselsaure Zuschläge,
8,7 „	Kupolofenschlacke.
50 kg.	

Die Berechnung hat als Grundlage 1 kg Schwefel. Aus der chemischen Zusammensetzung berechnet sich auf 1 kg Schwefel 4,25 kg Anhydrit, mithin sind im Möller in jedem Satz 5,68 kg Schwefel enthalten. Da man auf 5,68 kg Schwefel 20 kg Koks verwendete, wurde für 1 kg Schwefel 3,79 kg Koks verbraucht, d. i. bei einem Asche- + Nässegehalt von 20 % 2,95 kg Kohlenstoff.

Die mittlere Gaszusammensetzung aus den Gasproben 3, 4 und 5 berechnete sich zu

16,14% CO_2, 0,27% SO_2, 1,43% COS und 10,2% CO.

1 cbm Gas enthält also:

cbm	1 cbm wiegt kg	im cbm kg	Faktor für C	kg C im cbm
CO_2 0,1614	1,965	0,314	12/44	0,085
SO_2 0,0027	2,86	0,008	—	—
COS 0,0143	2,683	0,038	12/60	0,008
CO 0,1020	1,250	0,128	12/28	0,055
				0,148

1 cbm Gas enthält mithin 0,148 kg Kohlenstoff.

Da, wie oben berechnet, 1 kg Schwefel 2,95 kg C entspricht, so kommen auf 1 kg Schwefel 19,19 cbm Gas. Es entspricht mithin 0,038 kg COS im cbm, auf 1 kg Schwefel berechnet,

$$19{,}19 \times 0{,}038 \times 32/60 = 0{,}40 \text{ kg S.}$$

Ferner entsprechen 0,08 kg SO_2 im cbm

$$19{,}19 \times 0{,}008 \times 32/64 = 0{,}09 \text{ kg S}$$

$$0{,}49 \text{ kg S.}$$

Der Verlust, der in den Gasen in Form von Schwefelverbindungen entweicht, beträgt auf 1 kg Schwefel 0,49 kg oder 49%. Bei Durchrechnung der Gasprobe 6 auf dem gleichen Wege ermittelt sich der Verlust zu 41,2%; diese Zahl spiegelt also deutlich den für die Schwefelerzeugung günstigeren Faktor wieder.

N. Schlackenanalyse.

Um nun endgültig die Verlustmöglichkeiten zu bestimmen, mußten noch Schlackenanalysen angestellt werden, um zu überprüfen, ob tatsächlich alles $CaSO_4$ dissoziert ist, und so wurden die entnommenen Schlackenproben der Untersuchung

unterzogen. Es wurde das Acetatverfahren[16] angewendet, und ergab die Analyse folgende Zusammensetzungen:

Nummer	SiO_2	SO_3	Sulfidschwefel
1S	49,2	2,5	0,0
2S	46,8	1,9	0,0
3S	48,6	1,0	0,0
4S	63,0	1,5	0,0
7S	57,7	1,8	0,0

Bei Betrachtung der Schlackenanalysen setzt der mittlere Gehalt von ca. 1,8% SO_3 in Erstaunen. Es handelt sich hier wohl um $CaSO_4$, das unzersetzt geblieben ist, weil es aus besonders großen Stücken stammt, für die die Erhitzungsdauer zu kurz war, um zu einer vollständigen Dissoziation zu führen. Es tritt hierdoch ein wenn auch geringer Verlust an Schwefel auf.

Im Vergleich zu den Schwefelmengen, die die Gase entführen, ist jedoch die in der Schlacke festgehaltene Schwefelmenge äußerst gering, zumal bei den gesamten Berechnungen der Schwefelgehalt des Kokses nicht berücksichtigt ist. Der Verlust berechnet sich wie folgt:

In einem Satz sind, wie auf Seite 33 berechnet, 5,68 kg Schwefel enthalten; jeder Satz liefert an Material, das zu verschlacken ist, folgende Anteile:

24,1 kg	Anhydrit	9,9 kg	
17,2 „	kieselsäure Zuschläge	17,2 „	
8,7 „	Schlacke	8,7 „	
20 „	Koks mit 15% Asche	3,0 „	
		38,8 kg	Schlacke.

Auf 1 kg Schwefel folgt daraus 6,83 kg Schlacke. Diese 6,83 kg Schlacke enthalten $1{,}77 \times 32/80$ Schwefel. Es kommen mithin auf 1 kg Schwefel an Verlust durch die Schlacke

$$6{,}83 \times 0{,}01 \times 32/80 = 0{,}024 \text{ kg.}$$

Der Verlust, der sich an Schwefel hieraus ergibt, beträgt 2,4%.

Die Schlackentemperatur war konstant bei normalem Ofengang 1480°. Sie wurde, ebenso wie die Düsentemperatur, mit einem optischen Pyrometer kontrolliert. Die Schlacke verließ den Ofen entsprechend ihrer Zusammensetzung gutwillig und floß leicht aus.

Nach Beendigung des Versuches wurden die Rohrleitungen auseinander genommen, und zeigten sich in den Rohren mehr oder weniger starke Beschläge von Flugschwefel, zum Teil auch in den dem Ofen näher liegenden Teilen geschmolzene Stücke. Der Schwefel, der sich in den Rohren fand, hatte gelbgraue Färbung und war vor allem durch Flugasche verunreinigt; die Analyse ergab einen Reingehalt von 82 % Schwefel.

Wie die Berechnungen, auf Grund der angestellten Gasanalysen, zeigen, ist ein Gehalt der Gase an COS durch Erhöhung der Temperatur wohl zu erniedrigen, nie aber ganz beim geschilderten Verfahren zu vermeiden. Es liegt in der Art des Schachtofens, daß hier die Gase verhältnismäßig lange (auf die Reaktionszeit bezogen) nach ihrer Reaktion im erhitzten Zustand aufs innigste immer wieder erneut durch das Durchdringen der Beschickung vermischt werden. Das Temperaturgefälle von 1800° auf 600° auf etwa $^2/_3$ Ofenlänge genügt vollständig, um die Bildung von COS zu ermöglichen, wenn man vor allem berücksichtigt, daß sowohl CO und CO_2, als auch S_2 in statu nascendi anwesend sind. Daß die Umsetzung nicht allen anwesenden Schwefels in COS stattfindet, liegt wohl lediglich daran, daß die Gasgeschwindigkeit im Ofen eine sehr große ist.

O. Ergebnisse.

Wie erklärt sich nun aber weiterhin das außerodentlich starke Wechseln im Gesamtbetriebsergebnis?

Hier kann zweckmäßig der jüngst veröffentlichte, schon öfter im Verlauf dieser Arbeit angezogene Bericht von Stock und Seelig[5] über „Die Zersetzung des Kohlenoxysulfids in der Wärme“ angewendet werden. Aus den Stockschen

Versuchsergebnissen erhellt, daß für die COS-Bildung und Zusetzung mit steigender Temperatur die Existenzmöglichkeit für dieses Gas geringer wird, da die Geschwindigkeit der Reaktion im Sinne der Gleichung

$$2\,COS \rightleftarrows 2\,CO + S_2$$

entsprechend zunimmt. Das ist für die Schwefeldarstellung wichtig, da hier ja die Gleichung folgendermaßen zu setzen ist:

$$2\,CO + S_2 = 2\,COS.$$

Man muß also für Berechnung vorliegender Verhältnisse aus der Arbeit von Stock den Schluß ziehen, daß mit steigender Temperatur (aus den Analysen der vier Versuchsreihen ersichtlich) die Bildung von COS langsamer verläuft, daß aber bei geringerer Temperatur das Bestehen von COS durchaus möglich ist.

Im Verlauf des Schachtofenprozesses wechseln nun zwei Funktionen dauernd. Ist die Beschickung im Gassammelraum weit herabgesunken, so stürzt die nachfolgende vom Aufgabetrichter hoch herunter, und es werden sich im Schachtraum wenige und kleine Hohlräume bilden. Dadurch wird die Verbrennungszone weiter hinabgedrückt, da dem aufsteigenden Gasstrom starker Widerstand entgegentritt, die Beschickung weniger vorbereitet in den Reaktionsraum eintritt und die Gasgeschwindigkeit geringer ist. Der Erhitzungsweg wird dadurch wesentlich abgekürzt.

Tritt dagegen bei der Einfüllung, etwa durch geringe Sturzhöhe, Auflockerung ein, so wandert die hohe Temperatur im Ofen weiter hinauf und der Erhitzungsweg wird länger. In der wechselnden Erhitzungsdauer der Gase liegt die Grundbedingung für das Schwanken des Kohlenoxysulfidgehaltes. Leider verboten es die mißlichen Kohlenverhältnisse, den Ofengang bei dem abschließenden Großversuch auch so zu führen, daß er schlechter wurde — das Gesamtbild dieses Versuches war im Vergleich mit früheren das eines guten Verlaufes. Auf alle Fälle ist aber durch die Gasanalysen

bewiesen, daß Kohlenoxysulfid auftritt und ist damit die Erklärung für die wechselnden Resultate unter Anwendung der Stockschen Arbeit gegeben.

Die ausgeführte Berechnung der Ausbeute aus der Gasanalyse beweist, daß ein äußerst geringer Gehalt an COS dazu gehört, um verhältnismäßig große Schwefelmengen aus dem Ofen zu führen.

Bei einer Weiterführung des hier geschilderten Verfahrens müßte angestrebt werden, die Verbrennung dahin zu leiten, daß möglichst aller Kohlenstoff zu CO_2 oxydiert wird, um so die Bildungsmöglichkeit von COS zu verringern.

Für die Niederschlagung des Staubschwefels dürfte in Zukunft die in Amerika mit Hilfe der Elektrokondensation gemachten Erfahrungen auf Grund der Arbeit von Cotrell[17] eine hervorragende Rolle spielen.

In der großen Frage der Verwertung einheimischer Schwefelverbindungen bildet das hier studierte Verfahren nur einen kleinen Ausschnitt. Für die Übertragung der gemachten Erfahrungen in die Großtechnik werden nicht allein die Ausbeutemöglichkeiten entscheidend sein, sondern viele andere Faktoren sprechen hier mit: Schwefelpreis im Weltmarkt und die Frage der Kohlenbeschaffung. Doch darf man nach den auf anderen Gebieten in der zwingenden Not des Krieges gemachten Erfahrungen hoffen, die so reichlich in Deutschland vorhandenen Schwefellager vorteilhaft auszunutzen.

Zusammenfassung.

Unter den zahlreichen Möglichkeiten der Schwefelgewinnung aus Gips ist in vorliegender Arbeit die thermische Zersetzung von Calciumsulfat unter den verschiedensten Bedingungen der Temperatur, etwaiger Zuschläge und in Anwesenheit verschiedener Gase studiert worden; es wurden die entsprechenden Reaktionen im Laboratoriumsversuch und im Großversuch ausgeführt.

Laboratoriumsversuche.

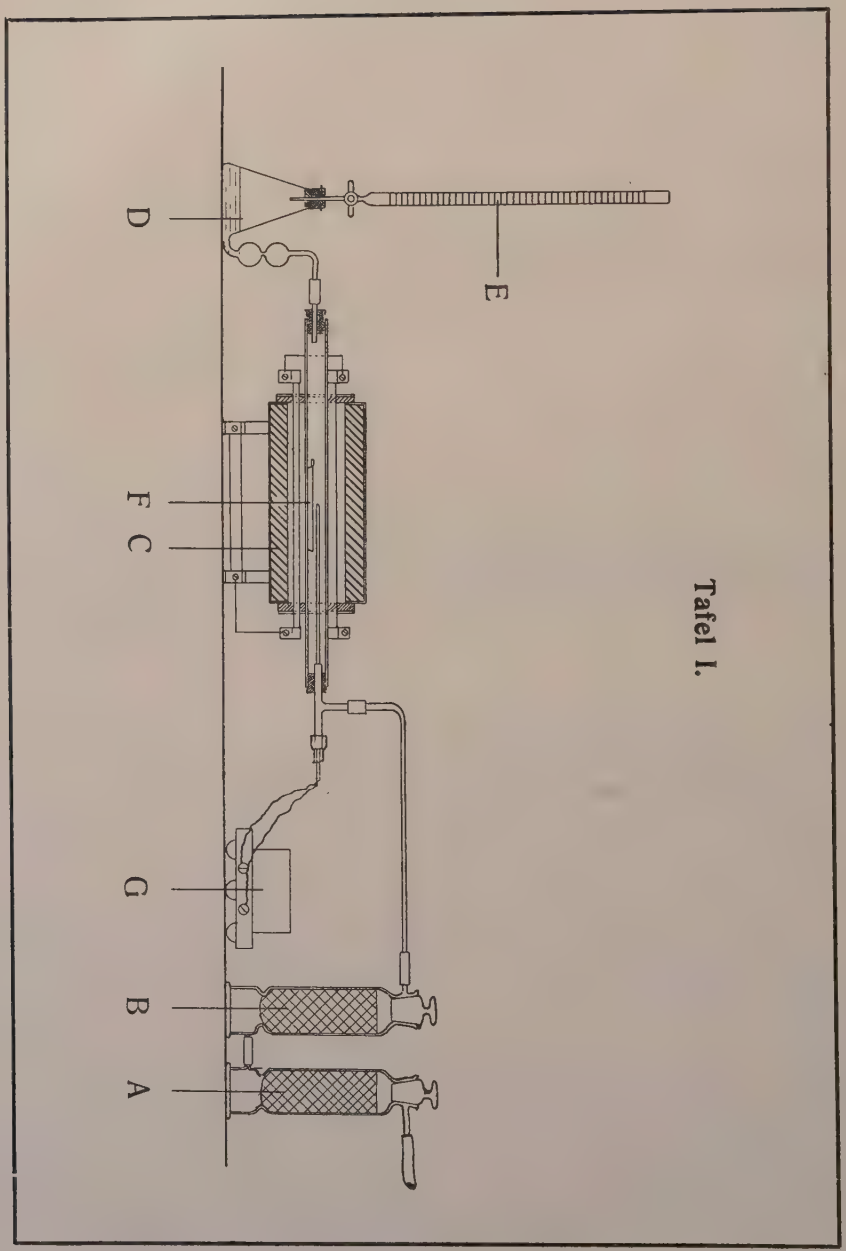
1. Es wird ein Verfahren angegeben, das die Verfolgung des Verlaufes der Zersetzung von Calciumsulfat zu beobachten gestattet.
2. Es werden die Zersetzungstemperaturen für $CaSO_4$ und Anhydrit in Luft bei gewöhnlichem Druck, im Vakuum und in verschiedenen Gasen bei Atmosphärendruck festgestellt.
3. Der Reaktionsverlauf wird studiert unter Zugabe von SiO_2, Al_2O_3, Kupolofenschlacke und zerstoßenen Ziegeln.
4. Es wird die Beeinflussung des Reaktionsverlaufes durch die Korngröße des Materials bestimmt.
5. Es wird die Entwässerung von $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ untersucht.
6. Für die Niederschlagung der Schwefeldämpfe wird ein Weg gewiesen mit Hilfe der Elektrokondensation.
7. Zur analytischen Bestimmung der bei dem Großversuche auftretenden Gase wird die bewährte Methode von Stock und Selig[4] benutzt und erweitert.

Großversuch.

8. Es wird die Zersetzung von $CaSO_4$ im Schachtofen im sauren Schmelzverfahren unter Zugabe von Ziegeln und Kupolofenschlacke gemäß den Erfahrungen des Laboratoriumsversuches studiert.
9. Es wird der Temperaturverlauf messend verfolgt, und es werden an verschiedenen Stellen entnommene Gasproben analysiert.
10. In den Abgasen wird die Anwesenheit von COS festgestellt, und die dadurch bedingten Schwefelverluste werden diskutiert.
11. Es wird die Abhängigkeit der Gaszusammensetzung von der Temperatur festgestellt.
12. Für eine zweckmäßige technische Weiterbildung des Verfahrens werden aus vorliegender Arbeit die möglichen Schlüsse gezogen.

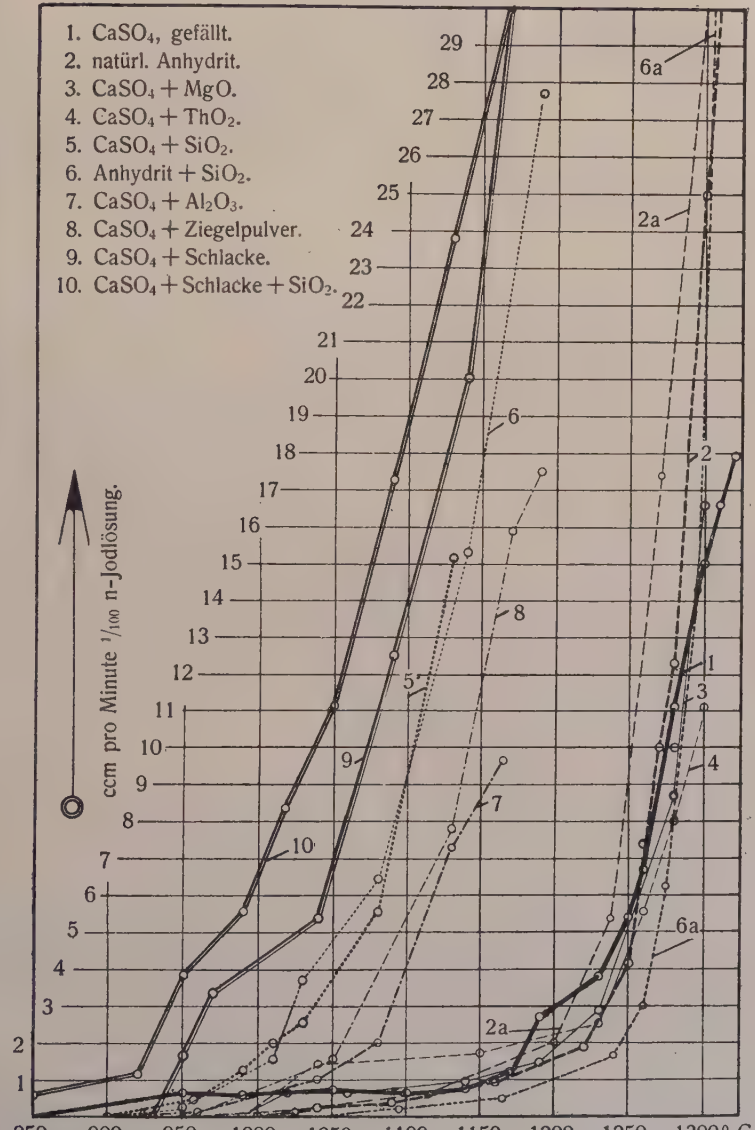
Literaturverzeichnis.

1. Chance-Clauss, D.R.P. 104188/75 vom 5. März 1898.
2. A. Helbig, Chem.-Ztg. 1917, Seite 305, 325.
3. Dr. J. Weeren und Franz Weeren, D.R.P. 38014/75 vom 3. Januar 1887.
4. Alfr. Stock und Paul Seelig, Ber. **52** (1919), 672.
5. — Ber. **52** (1919), 681.
6. E. Krafft, Ber. **40** (1907), 4770.
7. Mitscherlich, J. prakt. Chem. **83**, 485.
8. L. Marino und D. Daneri, Z. B. 1913, II, 318; Gaz. chim. ital. **43**, I, 423/34.
9. Franz Weeren, D.R.P. 301712.
10. Paul Winternitz, Diss., Berlin 1914.
11. Berthelot, Ber. **16** (1883), 566.
12. Scheurer-Kestner, Z. B. 1892, I, 473.
13. Waldemar Jenisch, Diss., Berlin 1920.
14. Alfr. Stock und Ernst Kuß, Ber. 1916, 159.
15. Karl Waldeck, Diss., Berlin, Techn. Hochschule, 1901.
16. Ledebur, Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien, 1911, Seite 63.
17. R. Duwer, Stahl und Eisen **39**, 1919, Seite 1377.
18. Chem.-Ztg. **43**, 1919, Seite 390.



Tafel I.

Tafel II.


1. $CaSO_4$, gefällt.
2. natürl. Anhydrit.
3. $CaSO_4 + MgO$.
4. $CaSO_4 + ThO_2$.
5. $CaSO_4 + SiO_2$.
6. Anhydrit + SiO_2.
7. $CaSO_4 + Al_2O_3$.
8. $CaSO_4$ + Ziegelpulver.
9. $CaSO_4$ + Schlacke.
10. $CaSO_4$ + Schlacke + SiO_2.
ccm pro Minute $^1/_{100}$ n-Jodlösung.
850 900 950 1000 1050 1100 1150 1200 1250 1300° C

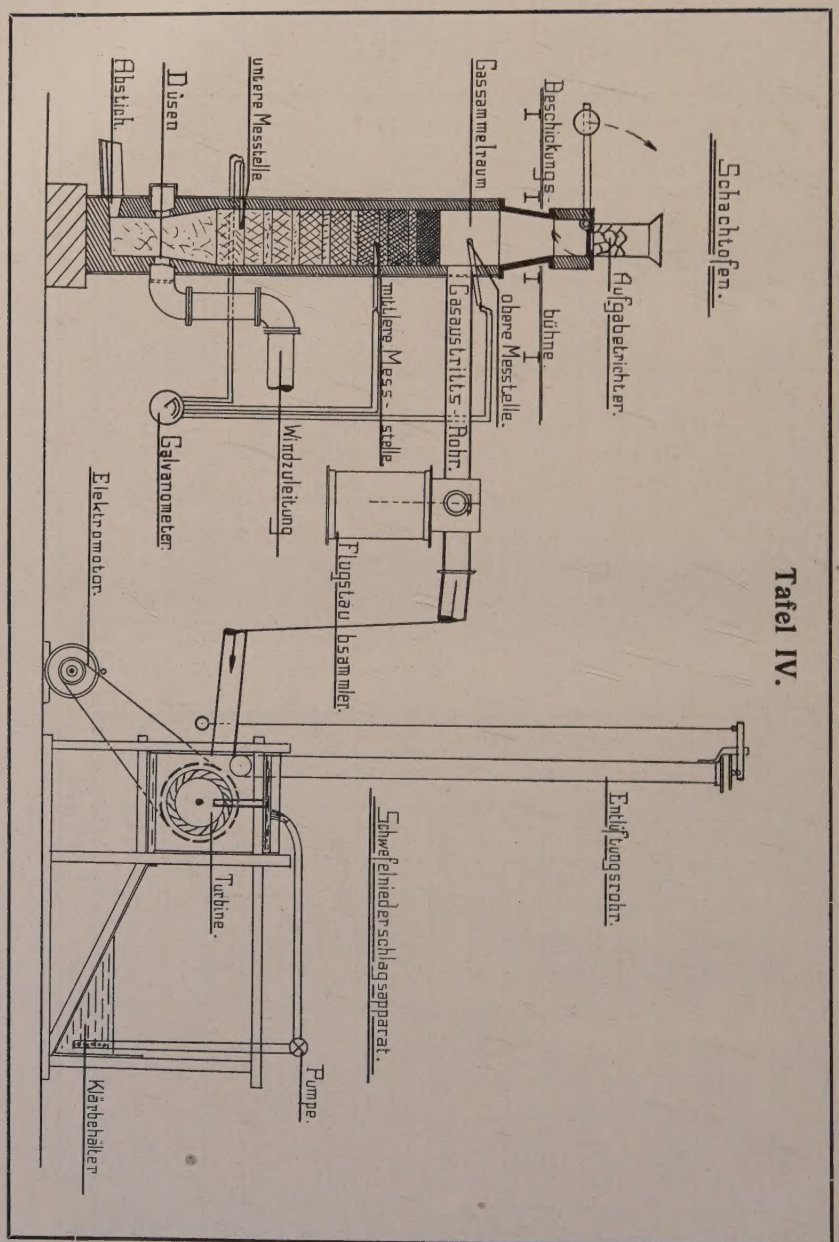
Tafel III.

Kurve	1	2	2a	3	4	5	6	6a	7	8	9	10
Temperatur ° C	$CaSO_4$	Anhydrit −0,35 mm	Anhydrit 0,6−1 mm	$CaSO_4$+ MgO	$CaSO_4$+ ThO_2	$CaSO_4$+ SiO_2	Anhydrit (0,35)+SiO_2	Anhydrit (0,6−1)+SiO_2	$CaSO_4$+ Al_2O_3	$CaSO_4$+ Ziegel	$CaSO_4$+ Schlacke	$CaSO_4$+ SiO_2 + Schlacke
800												0,16
920						*						1,17
930											*	
940							0,27			*		
950											1,36	3,84
960	*		*			0,49			0,15			
970											3,33	
980												
990	0,60[1]			*		1,25						5,55
1000		*			*							
1010						2,00	1,54					
1020				0,66								8,33
1030			0,11[3]			2,51	3,70					
1040		0,23			1,42				1,00		5,39	
1050	0,71							*		1,52		11,11
1060				0,57								
1070												
1080						5,55	6,75		2,00		1	

1110												
1120			0,66									
1130						15,15			7,29	7,8		23,80
1140	0,74			0,96			15,3				20,00	
1150					1,77							
1160		0,91	1,00								31,50	
1170	1,20							0,50		15,4		62,50
1180											41,66	
1190	2,70			1,47			27,7		9,63	17,5		66,66
1200			2,00								50,00	
1210												
1220		1,88										
1230	3,80			2,89								
1240			5,40		2,50			1,66				
1250	5,40	4,16										
1260	6,70			7,40	5,55			3,00				
1270		10,00	17,3									
1280	11,1	12,50		8,70	8,00			6,25				
1290			33,3									
1300	15,0	25,00		16,66	11,1			14,3				
1310	16,6							41,7				
1320	17,9	33,33						43,5				

[1] Bei 985°. [2] Bei 1095°. [3] Bei 1025°.

Tafel IV.


Schachtofen.
Aufgabetrichter.
Beschickungs-bühne
obere Messstelle.
Gassammelraum
Gasaustritts-Rohr.
mittlere Mess.-stelle
untere Messstelle
Düsen
Abstich.
Windzuleitung
Galvanometer.
Elektromotor.
Flugstaubsammler.
Entlüftungsrohr.
Schwefelniederschlagsapparat.
Turbine.
Pumpe.
Klärbehälter

Vorliegende Arbeit wurde schon im Jahre 1915 im Eisenwerk Franz Weeren, Neukölln, begonnen. Nach mannigfachen, durch die Kriegsverhältnisse bedingten Unterbrechungen wurde sie von Januar bis Dezember 1919 im Chemischen Institut der Universität Berlin, sowie in Neukölln zu Ende geführt. Ihre Anregung verdankt sie weit zurückliegenden gemeinsamen Arbeiten meines verstorbenen Großvaters, Geh. Regierungsrat Prof. Dr. Julius Weeren, und meines Vaters, Hütteningenieur Franz Weeren; ich bringe hiermit beiden meinen Dank zum Ausdruck.

Herr Privatdozent Dr. E. Tiede hat mir bei der Durcharbeitung des Themas im letzten Jahre seine dauernde freundliche Unterstützung geliehen, wofür ich ihm besonderen Dank schulde.

Lebenslauf.

Am 21. Januar 1891 wurde ich, Fritz Heinrich Julius Weeren, als Sohn des Fabrikbesitzers Franz Weeren und seiner Ehefrau Frida geb. Beu zu Rixdorf geboren. Ich bin evangelischer Konfession.

Ich besuchte das Leibnizgymnasium und die Friedrich Werdersche Oberrealschule zu Berlin, sowie die Albrecht-Dürer-Oberrealschule zu Neukölln. Hier bestand ich Ostern 1911 das Abiturientenexamen. Ich wurde an der Technischen Hochschule Berlin zu Charlottenburg immatrikuliert und widmete mich dem Studium der Chemie und der Hüttenkunde. Vom 3. Dezember 1913 bis zum Schluß des Winter-Semesters 1916/17 war ich an der Berliner Universität immatrikuliert, konnte aber seit Kriegsausbruch nur schwer der Fortsetzung meines Studiums mich widmen.

Während des Krieges blieb ich eines Herzleidens wegen in der Heimat und leitete seit Herbst 1916 den Betrieb des Eisenwerkes Franz Weeren, Neukölln.

Seit Beginn des Jahres 1918 bis zur Aufhebung des Hilfsdienstgesetzes war ich im Bezirk der Handelskammer Berlin außerdem als Revisionsingenieur für Hilfsdienstbetriebe für das Oberkommando in den Marken tätig.

Seit Beginn des Semesters 1918/19 bin ich wieder an der Berliner Universität immatrikuliert.

Ich habe mein Verbandsexamen für anorganische und organische Chemie im März 1914 bei Herrn Geheimrat Liebermann abgelegt.

Ich beteiligte mich an den Übungen und Vorlesungen der Herren Professoren und Privatdozenten an der Technischen Hochschule: Dolezalék, Doeltz, Haentzschel, Hilpert, Hirschwald, Hofmann, Josse, Kurlbaum, Mathesius, Miethe, Schuberg, Stauber, Witt; an der Universität: Fischer, Frischeisen-Köhler, Großmann, Liebermann, Liebisch, Pschorr, Tannhäuser, Tiede.

Ihnen allen, insbesondere Herrn Dr. E. Tiede, gilt mein aufrichtigster Dank.